

<ENGLISH TRANSLATION>

KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of Korean Intellectual Property
Office.

Application Number : PATENT-2003-0043260

Date of Application : June 30, 2003

Applicant(s) : HYOSUNG CORPORATION

August 13, 2003

COMMISSIONER OF
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

[Title of Document] Application for Patent
[Kind of Right] Patent
[Receiving] Commissioner of Korean Intellectual Property Office
[Reference No.] 0011
[Date of Filing] June 30, 2003

[Title of Invention in Korean] 타이어 코드용 라이오셀 멀티 필라멘트 및 이의 제조방법
[Title of Invention in English] Lyocell multi-filament for tire cord and the process for preparing the same

[Applicant]
[Name] HYOSUNG CORPORATION
[Applicant Code] 1-1998-700079-2

[Agent]
[Name] KIM, Hong-Kun
[Agent Code] 9-2003-000136-1
[Registration No. of General Power of Attorney] 2003-028540-4

[Inventor]
[Korean Name] 권익현
[English Name] KWON, Ik-hyon
[Resident Registration No.] 500610-1923625
[Zip Cord No.] 150-043
[Address] Gangbyeon Raemian Apartment 306-502,
376, Dongsan-dong 3-ga, Yeongdeungpo-ku, Seoul,
Republic of Korea.
[Nationality] KR

[Inventor]
[Korean Name] 최수명
[English Name] CHOI, Soo-Myung
[Resident Registration No.] 540811-1068114
[Zip Cord No.] 431-080
[Address] Moogunghwa Apartment 110-502,
1055, Hoggie-dong, Tongan-ku,
Anyang-si, Kyeonggi-do,
Republic of Korea.
[Nationality] KR

[Inventor]
[Korean Name] 왕영수
[English Name] WANG, Young-Soo
[Resident Registration No.] 641205-1109917
[Zip Cord No.] 607-754
[Address] Dongwon Apartment 103-401,
Lakmin-dong, Tongrae-ku, Pusan-kwangyeok-si,
Republic of Korea.
[Nationality] KR

[Inventor]

[Korean Name] 김성룡
[English Name] KIM, Sung-Ryong
[Resident Registration No.] 641103-1067618
[Zip Cord No.] 302-775
[Address] Sujeong Town Apartment 9-406,
Dunsan 2-dong, Seo-ku, Daejeon-kwangyeok-si,
Republic of Korea.
[Nationality] KR

[Inventor]

[Korean Name] 최재식
[English Name] CHOI, Jae-Shik
[Resident Registration No.] 710612-1409026
[Zip Cord No.] 150-789
[Address] Hyundai 2-cha Apartment 202-102,
Yangpyung-dong 3-ga, Yeongdeungpo-ku, Seoul,
Republic of Korea.
[Nationality] KR

[Inventor]

[Korean Name] 이태정
[English Name] LEE, Tae-Jung
[Resident Registration No.] 740510-1120411
[Zip Cord No.] 431-836
[Address] 913-2, Hoge 2-dong, Tongan-ku,
Anyang-si, Kyeonggi-do,
Republic of Korea
[Nationality] KR

[Inventor]

[Korean Name] 한석종
[English Name] HAN, Seok-Jong
[Resident Registration No.] 751201-1470712
[Zip Cord No.] 440-870
[Address] 302, 683-7, Hwaseo 2-dong, Changan-ku,
Suwon-si, Kyeonggi-do,
Republic of Korea.
[Nationality] KR

[Inventor]

[Korean Name] 김명우
[English Name] KIM, Myung-Woo
[Resident Registration No.] 750811-1121010
[Zip Cord No.] 630-491
[Address] Muhak Apartment 315, Yangduk 1-dong,
Hoewon-ku, Masan-si, Kyeongsangnam-do,
Republic of Korea.
[Nationality] KR

[Request for Examination] Requested

[Purpose] This is an application according to Article 42 of Patent Law, and this application has been requested an examination according to Article 60 of Patent Law.

Agent

KIM, Hong-kun

[Fee]

[Basic Fee]	20 page	29,000 won
[Additional Fee]	9 page	9,000 won
[Fee for Priority Claim]	0 page	0 won
[Fee for Request for Examination]	7 claims	333,000won
[Sum]		371,000won

[Attached Document]

1. A copy of Abstract and Specification(Drawing)



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0043260
Application Number

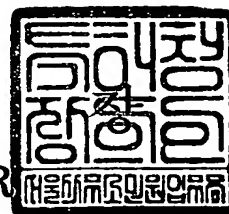
출원년월일 : 2003년 06월 30일
Date of Application JUN 30, 2003

출원인 : 주식회사 효성
Applicant(s) HYOSUNG Corporation



2003 년 08 월 13 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0011
【제출일자】	2003.06.30
【발명의 명칭】	타이어 코드용 라이오셀 멀티 필라멘트 및 이의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Lyocell multi-filament for tire cord and process for preparing the same
【출원인】	
【명칭】	주식회사 효성
【출원인코드】	1-1998-700079-2
【대리인】	
【성명】	김홍균
【대리인코드】	9-2003-000136-1
【포괄위임등록번호】	2003-028540-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	권익현
【성명의 영문표기】	KWON, Ik-Hyeon
【주민등록번호】	500610-1923625
【우편번호】	150-043
【주소】	서울특별시 영등포구 당산동3가 376 강변 래미안아파트 306동 502
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최수명
【성명의 영문표기】	CHOI, Soo-Myung
【주민등록번호】	540811-1068114
【우편번호】	431-080
【주소】	경기도 안양시 동안구 호계동 1055 무궁화아파트 110동 502호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 왕영수
【성명의 영문표기】 WANG, Young-Soo
【주민등록번호】 641205-1109917
【우편번호】 607-754
【주소】 부산광역시 동래구 낙민동 동원아파트 103동 401호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김성룡
【성명의 영문표기】 KIM, Sung-Ryong
【주민등록번호】 641103-1067618
【우편번호】 302-775
【주소】 대전광역시 서구 둔산2동 수정타운아파트 9동 406호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 최재식
【성명의 영문표기】 CHOI, Jae-Shik
【주민등록번호】 710612-1409026
【우편번호】 150-789
【주소】 서울특별시 영등포구 양평동3가 현대2차아파트 202동 102호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이태정
【성명의 영문표기】 LEE, Tae-Jung
【주민등록번호】 740510-1120411
【우편번호】 431-836
【주소】 경기도 안양시 동안구 호계2동 913-2
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 한석종
【성명의 영문표기】 HAN, Seok-Jong
【주민등록번호】 751201-1470712

【우편번호】	440-870
【주소】	경기도 수원시 장안구 화서2동 683-7 302호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김명우
【성명의 영문표기】	KIM, Myung-Woo
【주민등록번호】	750811-1121010
【우편번호】	630-491
【주소】	경상남도 마산시 회원구 양덕1동 무학아파트 315호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 김홍균 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	9 면 9,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	7 항 333,000 원
【합계】	371,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 타이어 코드용 라이오셀 멀티 필라멘트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, i) 셀룰로오스와 PVA 혼합분말을 N-메틸모폴린 N-옥사이드(이하, NMMO)/물 혼합용매에 용해시켜 방사원액(Dope)을 제조하는 단계; ii) 직경 100 내지 300 μ m이고, 길이는 200 내지 2,400 μ m인 오리피스로서, 직경과 길이의 비(L/D)가 2 내지 8배이고, 오리피스간 간격은 2.0 내지 5.0mm인 수개의 오리피스를 포함한 방사노즐을 통해 상기 방사원액을 압출방사하여, 섬유상의 방사원액이 공기층을 통과하여 원뿔형의 상부 응고육에 도달 하도록 한 후, 이를 응고시켜 멀티필라멘트를 수득하는 단계; iii) 수득된 멀티 필라멘트를 다시 하부 응고육에 도입하고, 그 진행 방향을 전환하여 수세육으로 도입하여 이를 수세하는 단계; 및 iv) 수세가 완료된 멀티 필라멘트를 건조 및 유제 처리하여 권취하는 단계를 포함하는 타이어 코드용 라이오셀 멀티 필라멘트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 방법을 사용할 경우, 타이어 코드로서 우수한 물성을 구비한 라이오셀 멀티 필라멘트를 수득할 수 있는 바, 상기 멀티필라멘트의 경우, 타이어 코드로서 사용되어 조종 안정성과 형태안정성, 균일성이 개선된 승용차용 타이어를 제공한다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

타이어 코드용 라이오셀 멀티 필라멘트 및 이의 제조방법{Lyocell multi-filament for tire cord and process for preparing the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1는 본 발명에 따른 방사 공정을 개략적으로 나타낸 도식도이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<2> 본 발명은 타이어 코드용 라이오셀 멀티 필라멘트 및 이의 제조방법에 의해 제조된 라이오셀 멀티 필라멘트, 이를 이용한 타이어 코드 및 승용차용 타이어에 관한 것으로, 보다 상세하게는, i) 셀룰로오스와 PVA 혼합분말을 N-메틸모폴린 N-옥사이드(이하, NMMO)/물 혼합용매에 용해시켜 방사원액(Dope)을 제조하는 단계; ii) 직경 100 내지 300 μm 이고, 길이는 200 내지 2,400 μm 인 오리피스로서, 직경과 길이의 비(L/D)가 2 내지 8배이고, 오리피스간 간격은 2.0 내지 5.0mm인 수개의 오리피스를 포함한 방사노즐을 통해 상기 방사원액을 압출방사하여, 섬유상의 방사원액이 공기층을 통과하여 원뿔형의 상부 응고육에 도달하도록 한 후, 이를 응고시켜 멀티필라멘트를 수득하는 단계; iii) 수득된 멀티 필라멘트를 다시 하부 응고육에 도입하고, 그 진행 방향을 전환하여 수세육으로 도

입하여 이를 수세하는 단계; 및 iv) 수세가 완료된 멀티 필라멘트를 건조 및 유제처리하여 권취하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된 타이어 코드용 라يو셀 멀티 필라멘트에 관한 것이다.

<3> 타이어 내부를 이루고 있는 골격으로 사용되고 있는 타이어 코드는, 현재 폴리에스테르 코드, 나일론 코드, 아라미드 코드, 레이온 코드 및 스틸 코드에 이르기까지 여러 소재의 타이어코드가 사용되고 있는 바, 이러한 코드소재가 갖추어야 할 필요한 기본 성능으로는 (1)강도; 초기 모듈러스가 큰 것 (2)내열성이 있고, 건·습열에서 취화되지 않을 것 (3)내피로성 (4)형태안정성 (5)고무와의 접착성이 우수한 것등을 들 수 있다(참조 : 福原(纖維와 工業, 1980 Vol. 36, pp 290). 그러나, 현재 공지되어 있는 모든 타이어 코드는 상기 필요한 다양한 기능을 모두 만족시키지는 못하므로, 각 코드 소재의 고유물성에 따라 그 용도를 정하여 사용되고 있다.

<4> 예를 들어, 상기의 성능 중 초기 모듈러스(탄성률)와 내열성, 형태안정성이 특히 요구되는 승용차용 고속 주행용 래디얼 타이어의 경우, 섬유 자체의 고유물성상 수축률이 낮고 형태안정성이 우수한 레이온섬유로 이루어진 타이어코드가 주로 사용되고 있다. 초기 모듈러스는 일정수준의 신장을 일으키기 위한 하중의 기울기로 표현되는데, 강신도 시험에서의 신도-하중 곡선의 기울기를 말한다. 모듈러스가 큰 타이어 코드를 사용한 타이어의 경우, 일정 수준의 하중에서 타이어 변형이 적게 일어나기 때문에 타이어의 피로성능, 발열, 내구성 등이 향상되는 효과를 가져오며, 특히 래디얼 타이어의 횡장성이 증가하는 효과를 가져오기 때문에 조종 안정

성의 향상을 가져오게 된다. 특히 레이온 코드의 경우, 실제 타이어 주행시의 온도(섭씨 80 내지 100℃) 범위에서 물성저하가 거의 없기 때문에 여타의 승용차 타이어용 코드 재료에 비하여 우수한 조종안정성을 보인다.

<5> 다만, 기존의 레이온 타이어 코드의 경우, 강도가 다소 낮고 흡습에 의한 모듈러스 저하가 심하기 때문에 타이어 생산 시 수분 및 공정관리의 어려움이 있으며, 또한 타이어로 생산된 후에도 타이어 표면의 손상 등으로 인하여 수분이 침투하는 경우, 강력과 모듈러스 저하로 인해 타이어 성능의 저하가 발생하는 등의 단점이 있다. 또한, 강도가 우수할 뿐만 아니라, 생산 공정상 발생할 수 있는 흡습 시에도 강력과 모듈러스 유지할 수 있는 특성이 요구되고 있다.

<6> 한편, 셀룰로오스로 이루어진 인조섬유인 라이오셀 섬유는 신도가 낮고, 강도는 높아 형태안정성이 뛰어날 뿐만 아니라, 수분율도 낮아서 습윤 시에도 강력유지율이 80% 이상이다. 따라서 레이온(60%) 보다 상대적으로 모듈러스 저하가 낮으며 형태변화가 적은 장점을 가지고 있는 바, 상기 요구에 대한 대안으로 생각될 수 있으나, 후술하는 바와 같이 타이어 코드용으로서의 방사가 문제되어 아직까지 이를 사용한 타이어 코드는 존재하고 있지 않은 형편이다.

<7> 타이어코드 또는 산업재 분야에 사용되어지는 섬유는 색상 발현 및 핸들링성등이 중요한 의류용 분야와 달리 강도 및 모듈러스등의 섬유물성이 그 상품가치를 결정한다.

<8> 이와 같은 경향에 따라 섬유 메이커는 섬유의 물성이 최대한 발휘할 수 있도록 다양한 섬유제조 기술을 구사하여 섬유품질을 계속적으로 개선하고 있다. 섬유

물성을 향상시킬 수 있는 여러 가지 방법 중에서 섬유 축을 따라 폴리머가 배향된 구조를 가질 때 의류용 및 산업용으로 좋은 특성을 가진 섬유를 제공할 수 있다. 대부분의 경우 배향은 연신에 의해 이루어지며 여러 공정 단계 중에서 연신단계가 섬유의 기계적 물성에 가장 큰 영향을 주고 있다.

<9> 용융방사의 경우에는 분자의 유동성이 좋은 열가소성 상태에서 연신을 하고, 용액방사의 경우에는 용매와 비용매 그리고 폴리머 3성분으로 구성된 용액을 제조한 다음 습식 또는 건식방사방법을 이용할 수 있다. 건식방사의 경우에는 용매가 증발되는 동안 연신을 할 수 있으며, 습식방사의 경우에는 응고액 농도 및 온도등에 의거하여 응고되는 과정에서 주로 연신이 이루어진다.

<10> 반면, 라이오셀 섬유제조를 위하여 통상 사용되는 NMMO/물/셀룰로오스 3성분으로 구성된 방사용액은 80 내지 130℃ 범위의 고온상태이므로 일반적인 습식방사와 같이 바로 방사노즐을 응고욕에 침지시켜 방사하면 탈 용매에 따른 빠른 응고로 인해 충분한 연신능과 물성을 확보하기 힘들며, 약 10,000poise의 고점도 셀룰로오스 용액을 건식방사만으로는 용매 증발을 기대하기 힘들다.

<11> 한편, 방사노즐과 응고욕 계면사이에 있는 air gap(이하, 공기층)을 최대한 활용하여 물성 및 방사성 개선을 도모하는 기술로서, 건습식 방사법이 있다.

<12> 예를 들어, 유럽 공개특허공보 EP-A-259,672는 아라미드 섬유 제조 시 공기층을 통과하여 연신, 응고시킨 방법으로 물성향상을 이룬 것을 개시하고 있으며, 미국 특허공보 제 4,501,886호는 공기층을 이용하여 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate)를 방사하는 것을 개시하고 있다. 또한 미쓰

비시 레이온사(Mitsubishi Rayon)의 일본특허 81,723은 공기층을 이용하여 PAN섬유의 고속방사를 개시하고 있고, 동독 특허 218,124는 3급 아민옥사이드계 수용액을 사용하여 셀룰로오스 용액을 방사함에 있어 필라멘트끼리의 점착을 방지하기 위하여 공기층을 사용한 것을 개시하고 있으며, 미국 특허공보 제4,261,943호는 50 ~ 300mm범위의 공기층에 필라멘트끼리의 점착을 방지하기 위하여 비용매인 물을 분무하는 것을 개시하고 있다.

<13> 상기과 같은 기술은 공기층을 활용하여 방사된 섬유의 배향성을 증가시킬 수는 있으나, 이를 타이어 코드용 라이오셀 멀티 필라멘트 제조에 직접 적용할 경우, 필라멘트 수 증가에 따른 필라멘트 상호 점착등 공정 불안 요인이 존재하여 만족할 만한 방사 작업성을 실현하기는 어려우며, 특히 상기 방법들에 의해 얻어진 라이오셀 섬유는 물성 면에서 타이어코드로서 사용되기에 적절하지 않은 강도 및 신도를 나타낸다.

<14> 또한, H. Chanzy 등은(Polymer, 1990 Vol.31, pp 400~405) DP 5,000인 셀룰로오스를 NMMO에 녹인 용액을 암모늄 클로라이드(ammonium chloride) 또는 칼슘 클로라이드(calcium chloride)등의 염을 첨가하여 공기층 방사 후 강도 56.7cN/tex, 절단신도 4%의 섬유를 제조하였으나, 염이 첨가된 응고액을 회수하는 문제점등으로 상용화되기에는 어려운 제조방법이다.

<15> 미국 특허공보 제5,942,327호에 따르면 DP 1,360인 셀룰로오스를 NMMO 수화물에 녹인 용액으로 공기층 방사를 실시하여 강도 50~80cN/tex, 신도 6~25%의 물성을 갖는 1.5dtex의 단사섬도를 갖는 섬유를 제조하였으나 필라멘트가 50가닥에

불과하다. 통상 타이어코드용 필라멘트는 1,500데니어 전후로 되기 위해 수백가닥의 필라멘트로 이루어지는 것을 특징으로 하는 점을 감안하면 연사 및 땀땀후 타이어코드의 요구 물성을 확보하기는 어렵다고 판단된다. 실제로 섬유의 방사에 있어서는 세데니어 섬유의 방사보다 태데니어 섬유의 방사시에 섬유의 냉각, 건조, 수세 조건의 조절이 어려우며, 때문에 일정 수준 이상의 물성을 발현하는 것과 전체적으로 필라멘트 개개의 균일성을 유지하는 것이 어렵기 때문에 단순히 50가닥 정도의 섬유물성을 참조하여 산업용사에 적용하는 것에는 어려움이 있는 것으로 판단된다. 또한, 공기층 방사는 필라멘트수의 증가에 따라 방사노즐에 토출된 필라멘트의 점착에 대한 공정안정성 및 냉각효율이 달라지므로 방사노즐의 외경, 오리피스 직경, 오리피스 간격, 공기층 길이, 냉각공기 부여조건, 응고액의 진행방향 및 방사속도에 따른 건조조건 등을 고려한 새로운 설계가 필요하며 그 설계에 따라 물성차이를 유발 할 수 있다.

<16> 미국 특허공보 제5,252,284호에서는 필라멘트수 800 내지 1,900까지 사용하였으나, 10mm이내의 짧은 공기층과 권취속도 45m/min.의 조건으로 방사한 결과, 낮은 연신배향으로 인하여 신도는 15.4%로써 높은 편이나 강도는 최대 47.8cN/tex로써 강도와 생산성면에서 타이어코드 원사로 활용하기에는 힘든 단점이 있다.

<17> 또한 종래에 NMMO 용매를 사용한 셀룰로오스와 고분자 혼합물 용액을 제조하는 방법에는 다음과 같은 기술이 알려져 있다.

<18> 미국 특허공보 제3,447,939호에는 셀룰로오스와 폴리비닐알콜을 NMMO에 용해

시킨 용액을 제조하는 방법을 제안하였고, 미국 특허공보 제3508941호에는 셀룰로오스와 폴리비닐알콜 혼합물을 NMMO에 용해시켜 추출하는 방법을 제안하고 있으며, 미국 특허공보 제4255300호 에서는 셀룰로오스와 폴리비닐알콜의 조성비가 4:1 ~ 2:1이고, 용매에 대한 폴리머의 비율이 20% 이하 일때 섬유의 신도가 우수하다고 알려져 있으나, 셀룰로오스에 폴리비닐알콜을 추가함으로써 섬유의 강도가 향상된다는 점은 개시되지 않았다.

<19> 또한 미국 특허공보 제6245837호에는 셀룰로오스와 폴리에틸렌, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아크릴아마이드등의 혼합물을 NMMO용액에 용해시켜 섬유의 강도가 27cN/tex인 섬유를 제조할 수 있다고 제안하고 있으나 일반 산업용이나 타이어 코드용으로 사용하기에는 강도가 낮다는 단점이 있다.

<20> 따라서, 상기 종래 기술이 갖는 문제점을 해결하여 고강력 셀룰로오스 섬유제조를 위한 셀룰로오스 용액이 여전히 요구되고 있다고 말할 수 있다.

<21> 이러한 요구에 부응하여, 본 발명자들은 셀룰로오스/폴리비닐알콜/NMMO 용액이 셀룰로오스 섬유 형성시 피브릴 발생을 억제시키고 유연성과 특히 강도가 우수한 셀룰로오스 섬유를 제조할 수 있어, 산업용 또는 타이어 코드용으로 적합하다는 사실을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<22> 본 발명자들은 상기 문제를 해결하여 타이어 코드로 사용될 수 있는 형태의 라ियो셀 원사를 제조하고자 예의 연구한 결과, 방사원액으로서 셀룰로오스와 PVA 혼합분말을 N-메틸모폴린 N-옥사이드(이하, NMMO)/물 혼합용매에 용해시켜 방사원액(Dope)을 제조하

여 상기 방사원액을 특정 구조의 오리피스스를 통해 압출방사하여, 섬유상의 방사원액이 공기층을 통과하여 원뿔형의 상부 응고욕에 도달한 후, 응고되어 멀티필라멘트를 수득하고, 수득된 멀티 필라멘트를 다시 하부 응고욕에 도입하고, 그 진행 방향을 전환하여 수세욕으로 도입하고, 이를 수세하며, 수세가 완료된 멀티 필라멘트를 건조 및 유제처리하여 권취하는 경우, 우수한 물성을 가진 타이어 코드용 라이오셀 멀티 필라멘트를 제조할 수 있다는 사실을 확인하고 본 발명에 이르게 되었다.

<23> 결국 본 발명은 조종 안정성, 형태 안정성, 균일성이 개선된 승용차용 타이어를 제공할 수 있는, 강도와 모듈러스가 우수한 타이어 코드용 라이오셀 원사를 높은 생산성으로 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<24> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 한 측면은, i) 셀룰로오스와 PVA 혼합분말을 N-메틸모폴린 N-옥사이드(이하, NMMO)/물 혼합용매에 용해시켜 방사원액(Dope)를 제조하는 단계; ii) 직경 100 내지 300 μ m이고, 길이 200 내지 2,400 μ m인 오리피스스로서, 상기 직경과 길이의 비(L/D)가 2 내지 8배이고, 오리피스스간 간격이 2.0 내지 5.0mm인 복수개의 오리피스스를 포함한 방사노즐을 통해 상기 방사원액을 압출방사하여, 섬유상의 방사원액이 공기층을 통과하여 원뿔형의 상부 응고욕에 도달하도록 한 후, 이를 응고시켜 라이오셀 멀티필라멘트를 수득하는 단계; iii) 수득된 멀티 필라멘트를 다시 하부 응고욕에 도입하고, 그 진행 방향을 전환하여 수세욕으로 도입하고, 이를 수세하는 단계; 및 iv)

수세가 완료된 멀티 필라멘트를 건조 및 유제처리하여 권취하는 단계를 포함하는 타이어 코드용 라이오셀 멀티 필라멘트의 제조방법에 관한 것이다.

<25> 본 발명의 또 다른 측면은 상기 제조방법에 의해 제조된, 총 데니어범위 1,000 내지 2,500이고, 절단 하중이 9.0 내지 15.0kg인 라이오셀 멀티 필라멘트에 관한 것이다. 상기 멀티필라멘트는 섬도 0.5 내지 4.0 데니어인, 500 내지 1500개의 개개 필라멘트로 구성되어 있다.

<26> 본 발명의 또 다른 측면은 상기 라이오셀 멀티 필라멘트를 사용하여 제조된 승용차용 타이어 코드 및 상기 라이오셀 멀티 필라멘트를 포함한 승용차용 타이어에 관한 것이다.

<27> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

<28> 본 발명에 따른 방법은 i) 단계에서, 셀룰로오스와 PVA 혼합분말을 N-메틸모폴린 N-옥사이드(이하, NMMO)/물 혼합용매에 용해시켜 방사원액(Dope)을 제조한다.

<29> 본 발명에 따른 타이어 코드용 라이오셀 멀티 필라멘트를 제조하기 위해서는 셀룰로오스의 순도가 높은 펄프를 사용해야 한다. 일반적으로 리그닌을 비정형구조, 헤미셀룰로오스(hemicellulose)는 낮은 결정성구조를 갖는 것으로 알려져 있어

고품질의 셀룰로오스계 섬유를 제조하기 위해서는 이 같은 성분을 최소화하고 α -셀룰로오스 함량이 높은 것을 사용하는 것이 바람직하며, 중합도가 높은 셀룰로오스 분자를 사용하여 고배향구조 및 고결정화를 시킴으로써 우수한 물성을 기대 할 수 있다. 바람직하게는 DP 800 또는 1,200, α -셀룰로오스 함량 93%이상인 소프트 우드 펄프(soft wood pulp)를 사용한다.

<30> 본 발명에 따른 타이어코드용 라이오셀 멀티 필라멘트를 제조하기 위해서는 라이오셀 섬유의 내피브릴성을 향상시키고 유연성과 강도를 향상시키기 위해서 셀룰로오스에 폴리비닐알콜(PVA)을 첨가 혼합하여 방사 원액을 제조한다. 또한 폴리비닐알콜은 셀룰로오스 용액의 점도를 낮춤으로써 용액의 유동성을 증가시켜 용액의 균일성을 높이는 역할을 한다. 고균질한 셀룰로오스 용액을 제조함으로써 방사성이 향상되고, 물성이 우수한 필라멘트를 제조할 수 있다.

<31> 본 발명에 따른 방법에서는, N-메틸모폴린 N-옥사이드(NMMO)/물 혼합용매를 방사 원액 제조시 용매로 사용하며, NMMO는 물의 함량이 10 내지 20 wt% 범위로 더욱 바람직하게는 13 wt% 조정된 NMMO 수화물을 사용한다.

<32> 본 발명에 따른 방법에서, 용매의 침투력을 높여 고균질의 고농도 방사원액을 제조하는 것은 우수한 물성을 갖는 섬유를 제조하기 위해 필수적인 요소로서, 이를 위해 높은 전단응력을 부여할 수 있는 장치가 필요하고, 80 내지 130℃ 범위의 적절한 용해온도가 형성되어야 한다. 용해온도가 130℃ 초과인 경우, 셀룰로오스의 열분해에 의한 분자량 저하로 분자쇄 말단기가 증가하여 기계적 물성을 저하시키는 점과 NMMO의 분해를 유발하는 불리한 점이 있고, 80℃ 미만인 경우, 충분한 용해를 위해 소요되는 시간 및 에너지의 증가와 저농도의 셀룰로오스 용액을 제조해야하는 단점이 있다.

- <33> 또한 용해되지 않은 셀룰로오스 입자들이 존재하지 않는 균질의 방사 원액을 제조하기 위해서는 용해 공정 전에 셀룰로오스/PVA 혼합분말이 액상 NMMO와 균일하게 혼합하여 액상 NMMO가 셀룰로오스 분말의 내부에 침투하여 팽윤시키는 공정이 반드시 필요하다.
- <34> 이를 위해, 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법은 폴리비닐알콜이 혼합된 분말화된 셀룰로오스를 농축된 액상 NMMO와 함께 니더(kneader)에 주입한 다음, 니더내에서 이를 혼합하여 분산, 전단, 압착, 인장, 중첩을 반복하고, 이어서 팽윤된 셀룰로오스/PVA 혼합분말을 페이스트화하여 이를 니더에 연결된 압출기 내로 연속적으로 주입하여 용해한다. 상기와 같은 방법으로 고균질한 셀룰로오스/PVA 방사원액을 제조할 수 있다.
- <35> 보다 구체적으로, 셀룰로오스는 분쇄기를 사용하여 평균입경(셀룰로오스 입자의 평균적인 사이즈) $500\mu\text{m}$ 이하로 만들어진 셀룰로오스 분말과 중합도가 1,000내지 4,000인 폴리비닐알콜 분말을 분말 혼합기에서 혼합한다. 셀룰로오스/폴리비닐 알콜 혼합분말에서 폴리비닐알콜의 함량은 0.5 내지 30중량%가 되게 하고 더욱 바람직하게는 1 내지 10중량%가 되게 한다. 상기 폴리비닐알콜의 함량이 0.5중량% 미만일 경우에는 내피브릴성 뿐만 아니라 물성향상에 기여하지 못하고, 30중량% 초과일 경우에는 방사 후 응고욕에서 용출이 일어나 NMMO의 회수비용을 증가시키는 원인이 된다.
- <36> 방사 원액 제조과정을 보다 상세히 설명하면, 50중량% NMMO 수용액을 통상의 방법으로 농축시켜 수분 함량을 10 내지 20중량%로 낮추고, 이를 셀룰로오스/PVA 분말과 함께 니더에 동시에 주입한다. 여기서, NMMO는 니더내에서 셀룰로오스/폴리비닐알콜 혼합분말을 팽윤시키는데 사용되므로, 니더로 수송되는 동안의 NMMO 온도는 70 내지 100°C 로, 더욱 바람직하게는 80 내지 90°C 로 유지시킨다. 제조된 셀룰로오스/폴리비닐알

콜 분말과 농축 NMMO 용액을 65내지 90℃로, 더욱 바람직하게는 75내지 80℃로 유지된 니더로 주입하고 NMMO에 대한 셀룰로오스/폴리비닐알콜 혼합분말 함량은 셀룰로오스 중합체의 중합도에 따라 최종 농도가 5내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 9내지 14중량%가 되게 한다. 주입된 셀룰로오스/폴리비닐알콜 분말과 액상 NMMO는 니더 내에서 압축, 인장, 중첩, 전단의 반복공정을 거쳐 균일하게 분산된 셀룰로오스/폴리비닐알콜 페이스트를 제조하며 이를 압출기로 이송하는 동안 온도를 75내지 80℃로 유지한다. 압출기로 소정의 속도로 강제 이송된 셀룰로오스/폴리비닐알콜 페이스트를 85내지 105℃에서 용해하여 방사 원액을 제조한다.

<37> 본 발명에 따른 방법의 ii) 단계에서는, 직경 100 내지 300 μ m이고, 길이 200 내지 2.400 μ m인 오리피스로서, 상기 직경과 길이의 비(L/D)가 2 내지 8배이고, 오리피스간 간격은 2.0 내지 5.0mm인 복수개의 오리피스를 포함한 방사 노즐을 통해 상기 방사원액을 압출 방사하여, 섬유상의 방사원액이 공기층을 통과하여 원뿔형의 상부 응고육에 도달하도록 한 후, 이를 응고시켜 멀티필라멘트를 수득한다.

<38> 도 1은 본 발명에 따른 방사공정을 도식적으로 나타낸 것으로, 상기 도 1에서 기어 펌프 (1)로부터 셀룰로오스 용액을 정량적으로 공급하면, 방사노즐(2)을 통해 초출된 방사원액이 수직방향으로 공기층(3)을 통과하여 응고액의 계면에 도달한다. 사용한 방사노즐(2)의 형태는 통상 원형이고, 노즐 직경이 50 내지 160mm, 더욱 바람직하게는 80 내지 130mm이다. 노즐 직경이 50mm 미만인 경우, 오리피스간 거리가 너무 짧아 용액의 냉각효율이 떨어지고 토출된 용액이 응고되기 전에 점착이 일어날 수 있고, 너무 크면 방사용 팩 및 노즐 등의 주변장치가 커져 설비 면에 불리하다. 또한, 노즐 오리피스의 직경이 100 μ m 미만이면 방사시 사절(絲切)이 다수 발생하는 등 방사성에 나쁜 영향을 미치

며, 300 μ m를 초과하면 방사 후 응고욕에서 용액의 응고 속도가 늦고, NMMO의 수세가 힘들다. 노즐 오리피스의 길이가 200 μ m 미만이면 용액의 배향이 좋지 않아 물성이 나빠지며, 2,400 μ m를 초과할 경우 노즐 오리피스의 제작에 과도한 비용과 노력이 드는 불리한 점이 있다.

<39> 용도 면에서 타이어코드 및 산업용임을 감안하고, 용액의 균일한 냉각을 위한 오리피스간격을 고려하여, 오리피스 개수는 500 내지 1,500, 더욱 바람직하게는 800내지 1,200로 한다. 지금까지 산업용 라이오셀 섬유 개발은 시도되었으나, 타이어코드 등 고강력 필라멘트로 개발한 보고는 전혀 없는데, 이는 방사되는 필라멘트수가 많을수록 방사성에 미치는 영향이 크고, 고도의 방사 기술의 요구되기 때문이다. 본 발명은 이를 해결하기 위해, 전술한 특정 조건을 만족하는 오리피스를 상기 범위내의 개수만큼 포함한 방사노즐(2)을 사용하였다. 오리피스 개수가 500 미만이면 각 필라멘트의 섬도가 굵어져서 짧은 시간 내에 NMMO가 충분히 빠져나오지 못해 응고와 수세가 완전히 이루어지지 못한다. 그리고 오리피스 개수가 1,500개 초과이면 공기층 구간에서 인접 필라멘트와 접사가 생기기 쉬우며, 방사 후 각 필라멘트의 안정성이 떨어지게 되어 오히려 물성 저하가 생길 뿐만 아니라 이후 타이어 코드로 적용하기 위한 연사 및 열처리 공정에서 문제를 야기 시킬 수 있다.

<40> 방사노즐(2)을 통과한 섬유상의 방사원액이 상부 응고액 속에서 응고될 때, 유체의 직경이 크게 되면 표면과 내부 사이에 응고속도의 차이가 커지므로 치밀하고 균일한 조직의 섬유를 얻기가 힘들어진다. 그러므로 셀룰로오스 용액을 방사할 때 동일한 토출량이라도 적절한 공기층(3)을 유지함으로써 방사된 섬유가 보다 가는 직경을 지니며 응고액 속으로 입수할 수 있다. 너무 짧은 공기층 거리는 빠른 표면층 응고와 탈용매 과정에서

발생하는 미세공극 발생 분율이 증가하여 연신비 증가에 방해가 되므로 방사속도를 높이기 힘든 반면, 너무 긴 공기층 거리는 필라멘트의 점착과 분위기 온도, 습도의 영향을 상대적으로 많이 받아 공정안정성을 유지하기 힘들다. 상기 공기층은 바람직하게는 20 내지 300mm, 더욱 바람직하게는 30 내지 200mm이다.

<41> 상기 공기층(3)을 통과할 때는, 필라멘트를 냉각, 고화시켜 용착을 방지함과 동시에 응고액에 대한 침투저항성을 높이기 위해 냉각공기를 공급하며, 공기층(3)의 분위기를 파악하기 위해 냉각공기 공급장치(6)의 입구와 필라멘트 사이에 센서(5)를 부착하여 온도와 습도를 모니터링하여 온도 및 습도를 조절한다. 일반적으로 공급되는 공기의 온도는 5℃ 내지 20℃의 범위로 유지한다. 온도가 5℃ 미만인 경우, 필라멘트 고화가 촉진되어 고속방사에 불리하며, 20℃ 초과인 경우, 응고액 계면으로의 침투 저항성이 떨어져 사절이 발생할 수 있다.

<42> 또한 공기내 수분 함량도 필라멘트의 응고과정에 영향을 줄 수 있는 중요한 인자인 바, 공기층(3) 내의 상대습도는 RH 10% 내지 RH 50%로 조절해야 한다. 보다 상세히는, 노즐 부근에서는 RH 10%~30%의 건조된 공기, 응고액 부근에서는 RH 30%~50%의 습한 공기를 부여하는 것이 필라멘트의 응고속도와 방사노즐 표면의 용착 측면에서 안정성을 높일 수 있다. 냉각공기는 수직으로 토출되는 필라멘트의 측면에 수평으로 불게하고, 풍속은 1 내지 10m/sec범위가 유리하고 더욱 바람직하게는 2 내지 7m/sec범위가 안정하다. 풍속이 너무 낮으면, 냉각공기는 공기층으로 토출되는 필라멘트 주위의 다른 대기조건을 막을 수 없으며 방사노즐 상에서 냉각공기가 가장 늦게 도달하는 필라멘트의 고화속도 차이 및 사절을 유발하여 균일한 필라멘트를 제조하기 힘들고, 너무 높으면 필라멘트 사도

가 흔들려 점착의 위험성과 균일한 응고 액 흐름을 방해하므로 방사안정성에 방해를 준다.

<43> 본 발명에서 사용하는 상부 응고욕의 조성은 NMMO 수용액의 농도가 5~20%가 되도록 한다.

<44> 상부 응고욕(4)을 필라멘트가 통과할 때, 방사속도가 50m/min 이상 증가하면 필라멘트와 응고액과의 마찰에 의해 응고액의 흔들림이 심해진다. 연신배향을 통해 우수한 물성과 방사속도를 증가시켜 생산성을 향상시키는 데 있어 이와 같은 현상은 공정안정성을 저해하는 요인이 되므로 최소화하도록 할 필요가 있다. 따라서, 상부응고욕의 표면(4)에 도우넛 형태의 메쉬(mesh)망(7)을 설치하고 응고액의 흐름을 필라멘트의 진행방향과 동일하게 아래로 흐르도록 응고욕을 설계하여 연신 배향이 자연스럽게 진행될 수 있도록 한다.

<45> 본 발명에 따른 방법의 iii)단계에서는, 수득된 멀티 필라멘트를 다시 하부 응고욕(8)에 도입하고, 그 진행 방향을 전환하여 수세욕으로 도입하고, 하부 응고욕(8)은 상부 응고욕(4)에서 필라멘트와 동반하여 흘러내리는 응고액(10)을 회수하고, 하부 응고욕(8) 내부에는 수평방향으로 전환하는 롤러(9)를 설치한다. 롤러(9)는 마찰저항을 줄여줄 수 있도록 회전시킨다. 상부 응고욕(4)과 응고액의 농도는 같거나 0.5% 이내의 편차를 갖도록 제어욕(control bath)를 따로 설치하여 순환시켜 상부 응고욕(4)과 하부 응고욕(8)의 농도가 같거나, 0.5% 이내의 농도차를 가지도록 한다. 상부응고욕(4)과 하부응고욕(8)을 필라멘트가 통과하면서 물성 형성에 큰 영향을 주는 탈용매와 연신이 동시에 이루어지므로 이때의 응고액의 온도와 농도는 일정하게 관리되어야 한다. 하부 응고욕(8)을 통과한 필라멘트는 수세욕에서 수세된다. 수세 방법은 공지된 통상의 방법에 따른다.

- <46> 본 발명에 따른 방법의 iv)단계에서는, 상기 수세가 완료된 멀티 필라멘트를 건조 및 유제처리하여 권취한다. 건조, 유제처리 및 권취공정은 공지되어 있는 통상의 방법에 따른다. 건조 및 권취공정을 거쳐 타이어코드 및 산업용 필라멘트 원사로써 제공되어진다.
- <47> 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 총 데니어범위 1,000 내지 2,500이고, 절단 하중이 9.0 내지 15.0 kg인 라이오셀 멀티 필라멘트이다. 상기 멀티 필라멘트는, 섬도 0.5 내지 4.0 데니어인, 500 내지 1500개의 개개 필라멘트로 구성되어 있다. 이 때 상기 멀티 필라멘트의 강도는 5 내지 10 g/d, 신도는 3 내지 13%, 모듈러스는 200 내지 400 g/d, 복굴절율은 0.038 내지 0.050, 결정화도는 40 내지 51%, 수축율은 -0.5 내지 3 %, 고온·포화수증기 처리 후 강력유지율이 90% 이상이기 때문에 승용차용 타이어 코드로서 유리하게 사용될 수 있다.
- <48> 본 발명은 라이오셀 필라멘트 방사 시 전술한 바와 같은 방법에 의해 라이오셀 멀티 필라멘트의 습식방사라는 한계점을 극복하였는 바, 본 발명에 따른 방법에 의할 경우, 방사속도가 최대 250m/min까지 가능하다. 즉, 본 발명에 따르면, 노즐의 오리피스(orifice) 수가 많음에도 불구하고, 균질한 셀룰로오스 용액을 제조할 뿐만 아니라 적당한 온습도의 냉각공기를 부여함으로써 방사성을 향상시키고, 응고욕에서 발생하는 마찰을 최소화하여 고속방사를 달성할 수 있다.

<49> 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 가지고 본 발명의 구성 및 효과를 보다 상세히 설명하지만, 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 명확하게 이해시키기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

<50> 실시예 및 비교예에서 방사원액, 라이오셀 멀티 필라멘트 등의 특성은 하기아 같은 방법으로 그 물성을 평가하였다.

<51> (a) 중합도(DP_w):

<52> 용해한 셀룰로오스의 고유점도[IV]는 우베로드점도계를 이용하여 ASTM D539-51T에 따라 만들어진 0.5M 큐프리에틸렌디아민 히드록사이드용액으로 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 에서 0.1 내지 0.6 g/dl의 농도범위에서 측정하였다. 고유점도는 비점도를 농도에 따라 외삽하여 구하며 이를 마크-호우윙크의 식에 대입하여 중합도를 구한다.

<53> $[IV] = 0.98 \times 10^{-2} DP_w^{0.9}$

<54> (b) 필라멘트 점착

<55> 필라멘트 원사를 1M단위로 자르고 그 중 0.1M만 절취하는 방법으로 5개의 시료를 만든 후 107°C 로 2시간 무하중상태에서 건조한 다음 Image Analyser를 통해 유관으로 필라멘트의 점착여부를 확인한다. 이때 한가닥이라도 점착된 경우 "fail(F)" 그렇지 않은 경우 "pass"로 판정한다.

<56> (c) 강력(kgf) 및 중간신도(%)

<57> 107℃로 2시간 건조후에 인스트롱사의 저속 신장형 인장시험기를 이용하였는데,
80Tpm(80회 twist/m)의 꼬임을 부가한 후 시료장 250mm, 인장속도 300m/min로 측정한다.
이때 부과한 중간신도(Elongation at specific load)는 하중 4.5kg인 지점의 신도를 나타낸다.

<58> (d) 건열수축율(% , Shrinkage)

<59> 25℃ , 65 %RH에서 24시간 방치한 후, 20g의 정차중에서 측정한 길이(L_0)와 150℃로 30분
간 20g의 정하중에서 처리한 후의 길이(L_1)의 비를 이용하여 건열수축율을 나타낸다.

<60> $S(\%) = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100$

<61> (e) 복굴절을

<62> 광원이 Na-D인 편광현미경으로 Berek compensator를 사용하여 측정하였다.

<63> (g) 결정화도

<64> 필라멘트의 결정화도를 측정하기 위해 다음과 같이 광각 X선 회절법을 사용하였다.

<65> X-ray 발생 장치 : 리카쿠社 제품, X선원 : CuK α (Ni 필터 사용), 출력 : 50 KV

<66> 200mA, 측정범위 : $2\theta = 5 \sim 45^\circ$

<67> (h) 포화수증기 처리후 강력유지를

<68> 고온 및 수분에 노출된 후 필라멘트의 형태 및 물성의 안정성을 평가하기 위해서 필라멘트를 자체 제작한 오토클레이브에 온도 170℃, 10분간 포화 수증기 상태에 방치하였다. 이를 재건조하여 강력을 측정하고 포화 수증기 처리 전과의 강력의 비를 계산하여 강력 유지율을 평가하였다.

<69> [실시에 1]

<70> 중합도(DPw)가 1,200(α -셀룰로오스 함량; 97%)인 펄프 및 PVA를 중량 대비 20 : 1로 혼합한 분말과 함께 NMMO·1H₂O, propyl gallate 0.01wt%를 사용하여 농도 11.5%의 셀룰로오스 용액을 제조하였다. 직경은 120mm이고 오리피스 수가 각각 800, 1000, 1200개인 방사 노즐을 사용하였으며, 오리피스 직경은 150 μ m를 이용하였다. 이 때 오리피스 직경과 길이의 비(L/D)는 모두 4인 노즐을 사용하였다. 방사노즐(head temp. ; 110℃)로부터 토출된 용액은 공기층(air gap)거리 50mm를 통과하는 시점에 온·습도 20℃/40%RH의 냉각공기를 4m/sec의 풍속으로 부여하고, 최종 필라멘트 섬도가 1,500~2,000 데니어가 되도록 토출량과 방사속도를 조절하여 방사하였다. 응고액 온도는 20℃, 농도는 물 80%, NMMO 20%로 조정하여 상부응고욕과 하부응고욕의 응고액을 순환하였다. 이때, 냉각공기와 응고액의 농도는 센서와 굴절계를 사용하여 연속적으로 모니터링하였다. 응고욕을 빠져나온 필라멘트의 잔존 NMMO를 수세공정을 통해 제거하고 건조후 권취하였으며, 이 때의 필라멘트 원사 물성을 표1에 나타내었다.

<71> 표 1

<72>

	실시예 1				
조건	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
노즐 직경(mm)	120	120	120	120	120
노즐 오리피스 개수	800	1000	1200	1000	1000
노즐 오리피스 직경(μm)	150	150	150	150	150
필라멘트 데니어	1510	1508	1502	1720	2,000
필라멘트 원사물성					
접착성	pass	pass	pass	pass	pass
강도(g/d)	6.5	7.7	9.4	7.5	5.7
중간신도(%)	2.1	1.9	1.1	1.9	2.7
절단신도(%)	8.4	6.7	3.9	9.7	12.5
모듈러스(g/d)	230	270	350	280	205
결정화도(%)	44	48	51	50	42
복굴절율($\Delta n \times 10^3$)	0.043	0.046	0.048	0.049	0.042
포화수증기 처리 후 강력유지율(%)	93	94	92	95	95

<73> 노즐 오리피스 수에 방사성에는 문제점이 없었으며, 물성면에서 보면 오리피스수가 증가할수록 강도가 증가하였으며 중간신도 및 절단신도가 낮아졌다. 모듈러스면에서는 오리피스 수가 1200 일 때 가장 높았다. 토출량과 방사속도를 조절하여 필라멘트 데니어를 1,500에서 2,000까지 조절하였을 때 방사시 점착에 큰 영향을 없었으며, 물성면에서 보면 필라멘트 데니어가 증가할수록 강도는 감소하나, 신도는 증가하는 경향을 나타내었다.

<74> [실시예 2]

<75> 중합도(DPw)가 각각 800(α -셀룰로오스 함량; 97%)과 1,200(α -셀룰로오스 함량; 97%)인 펄프 및 PVA를 중량대비 20 : 1로 혼합한 분말과 함께 NMMO·1H₂O, propyl gallate 0.01wt%를 사용하여 셀룰로오스 용액을 제조하였다.

<76> 이 때 중합도가 800인 펄프는 농도를 13.5%로 하였고, 중합도가 1,200인 펄프는 11.5%로 조절하였다. 직경 120mm, 오리피스 수가 1,000개인 방사 노즐을 사용하였으며, 오리피스 직경은 각각 120 μm , 150 μm , 200 μm 등 3종류를 이용하였다. 이때 오리피스 직경과 길

이의 비(L/D)는 모두 5인 노즐을 사용하였다. 실시예 1과 같은 조건으로 공기층에 냉각 공기를 부여하고, 최종 필라멘트 섬도가 1,500 데니어가 되도록 토출량과 방사속도를 조절하여 방사하였으며, 응고액을 거쳐 수세, 건조 후에 권취하였다. 이 때의 필라멘트 원사 물성을 표2에 나타내었다.

<77> 오리피스 수가 1,000개인 노즐을 사용하여 DP가 800과 1,200인 펄프를 각각 사용하였다. 노즐 오리피스 직경이 커짐에 따라 강도가 대체적으로 증가하는 경향을 보였는데 DP가 800인 펄프를 사용하였을 때 그 변화 정도가 더욱 컸다. 신도는 감소하였으며, 모듈러스는 증가하는 경향을 보였고 DP가 1200인 펄프를 사용하고 노즐의 오리피스 직경이 200일 때 가장 높은 강도와 모듈러스를 나타내었다.

<78> [비교예 1]

<79> 중합도(DPw)가 1,200(α -셀룰로오스 함량; 97%)인 펄프를 사용하였고, PVA 분말을 혼합하지 않고 NMMO·1H₂O, propyl gallate 0.01wt%를 사용하여 농도 11.5%의 셀룰로오스 용액을 제조하였다. 직경 120mm, 오리피스 수가 1,000개인 방사 노즐을 사용하였으며, 오리피스 직경은 각각 120 μ m, 150 μ m를 이용하였다. 이때 오리피스 직경과 길이의 비(L/D)는 모두 5인 노즐을 사용하였다. 실시예 1과 같은 조건으로 공기층에 냉각공기를 부여하고, 최종 필라멘트 섬도가 1,500 데니어가 되도록 토출량과 방사속도를 조절하여 방사하였으며, 응고액을 거쳐 수세, 건조 후에 권취하였다. 이 때의 필라멘트 원사 물성을 표2에 나타내었다.

<80> 표 2

시료조건	실시예 2						비교예1	
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	1-1	1-2
셀룰로오스 DPw	800	800	800	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200
셀룰로오스 농도 (%)	13.5	13.5	13.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
노즐 오리피스 직경(μm)	120	150	200	120	150	200	120	150
필라멘트 데니어	1510	1505	1511	1500	1508	1507	1502	1505
필라멘트 원사 물성								
점착성	pass	pass	pass	pass	pass	pass	pass	pass
강도(g/d)	5.7	6.3	7.5	7.9	9.4	9.7	4.5	4.8
중간신도(%)	2.9	1.6	1.0	1.2	1.1	1.0	2.5	2.7
절단신도(%)	7.2	5.8	4.9	7.5	3.9	3.8	8.7	6.9
모듈러스(g/d)	210	247	266	280	330	368	173	188
결정화도(%)	48	48	49	50	50	51	38	39
복굴절을($\Delta n \times 10^3$)	0.045	0.045	0.042	0.048	0.049	0.049	0.037	0.037
포화수증기 처리 후 강력유지율(%)	93	94	92	92	95	98	84	88

<82> [비교예 2]

<83> 비교예 1과 같이 셀룰로오스 용액을 제조하였으며 노즐의 오리피스 직경은 150 μm 일 때 노즐의 오리피스 수에 대한 필라멘트의 물성을 평가하였다. 오리피스 수가 400일 때 방사성에는 큰 문제가 없지만 권취속도에 비해 노즐로부터 용액이 토출되는 속도가 매우 빨라 전체적으로 Draft (권취속도/용액 토출속도의 비)가 떨어져 강도가 저하되는 문제점을 야기시켰다.

<84> 오리피스 수가 1,000인 노즐을 사용하고 전체 필라멘트의 데니어를 800 및 2,300으로 조절하여 방사한 결과는 표 3과 같다. 데이어가 800일 경우 강력이 매우 저조하여 이후 타이어 코드에 적용시 요구되는 강력에 크게 못 미치게 되고, 데이어가 2,300 일때는 타이어에 필요한 적정 코드량보다 과량으로 들어가게 되어 큰 문제점이 된다. 노즐 오리피스 직경을 변경하여 실험해본 결과 90 μm 와 350 μm 인 노즐을 사용한 경우 모두 방

사성이 양호하지 못하여 단사가 발생하였으며, 특히 350 μ m 일 경우에는 인접 필라멘트와 점착이 많이 발생하여 방사 후 필라멘트의 물성이 현저히 감소하였다.

<85> 표 3

시료조건	비교예2					
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
셀룰로오스 DPw	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200
노즐 오리피스 직경(μ m)	150	150	150	90	350	150
노즐 오리피스 수	400	1,000	1,000	1,000	1,000	1000
필라멘트 테니어	1,503	800	2,300	1,511	1,510	1508
필라멘트 원사 물성						
점착성	F	F	F	F	F	pass
강도(g/d)	4.9	4.1	4.8	2.9	4.2	4.7
중간신도(%)	2.1	1.6	1.3	1.5	1.9	1.1
절단신도(%)	6.5	3.4	9.1	6.0	6.3	5.3
모듈러스(g/d)	173	169	174	119	170	177
결정화도(%)	39	36	39	34	36	36
복굴절률($\Delta n \times 10^3$)	0.044	0.044	0.042	0.045	0.039	0.044
포화수증기 처리 후 강력유지율(%)	88	89	87	80	85	88

【발명의 효과】

<87> 본 발명에 따른 방법을 사용할 경우, 타이어 코드로서 우수한 물성을 구비한 라이오셀 멀티 필라멘트를 수득할 수 있는 바, 상기 멀티필라멘트의 경우, 타이어 코드로서 사용되어 조종 안정성과 형태안정성, 균일성이 개선된 승용차용 타이어를 제공한다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

i) 셀룰로오스와 PVA 혼합분말을 N-메틸모폴린 N-옥사이드(이하, NMMO)/물 혼합용매에 용해시켜 방사원액(Dope)를 제조하는 단계;

ii) 직경 100 내지 300 μ m이고, 길이는 200 내지 2,400 μ m인 오리피스로서, 직경과 길이
의 비(L/D)가 2 내지 8배이고, 오리피스간 간격은 2.0 내지 5.0mm인 수개의 오리피스를
포함한 방사노즐을 통해 상기 방사원액을 압출 방사하여, 섬유상의 방사원액이 공기층을
통과하여 원뿔형의 상부 응고욕에 도달하도록 한 후, 이를 응고시켜 멀티필라멘트를 수
득하는 단계;

iii) 수득된 멀티 필라멘트를 다시 하부 응고욕에 도입하고, 그 진행 방향을 전환하여
수세욕으로 도입하여 이를 수세하는 단계; 및

iv) 수세가 완료된 멀티 필라멘트를 건조 및 유제처리하여 권취하는 단계를 포함하는
방법에 의해 제조되는, 하기 물성을 갖는 라이오셀 멀티 필라멘트.

(1) 강도 5 내지 10 g/d, (2) 신도 3 내지 13%, (3) 모듈러스 200 내지 400 g/d, (4) 복
굴절을 0.038 내지 0.050, (5) 결정화도 40 내지 52 (6) 수축율 -0.5 내지 3 % (7) 고온
· 포화수증기 처리 후 강력유지율이 90% 이상 (8) 섬도 1,000 내지 2,500 데니어

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 i) 단계에서 상기 셀룰로오스/PVA 혼합분말 중의 PVA는 중합도가 1,000 내지 4,000인 폴리비닐알콜이고, 혼합분말 중 폴리비닐알콜의 함량은 0.5 내지 30중량%인 것을 특징으로 하는 라이오셀 멀티 필라멘트.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 (ii)단계에서, 상기 공기층은 20 내지 300mm의 간격으로 존재하며, 상기 공기층에 냉각공기를 공급하여 그 온도가 5℃에서 20℃이고, 공기층내의 상대습도 RH는 10% 내지 50%로 유지하는 것을 특징으로 하는 라이오셀 멀티 필라멘트.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 (ii)단계에서, 상기 오리피스에 상기 방사 노즐내에 500 내지 1500개가 존재하는 것을 특징으로 하는 라이오셀 멀티 필라멘트.

【청구항 5】

제 1항에 있어서,

멀티 필라멘트는 하중이 4.5kg 일 때 신도가 0.5 내지 4.0%인 것을 특징으로 하는 라이오셀 멀티 필라멘트.

【청구항 6】

제 1항 내지 제 5항의 라이오셀 멀티 필라멘트를 포함하는 타이어코드.

【청구항 7】

제 6항의 타이어코드를 포함하는 타이어.

【도면】

【도 1】

